

BEST AVAILABLE COPY**DE4226243**

Patent number: DE4226243
Publication date: 1994-02-10
Inventor: PATZSCHKE HANS-PETER DR (DE); SCHWAN HEINRICH DR (DE); GOL FRANJO DR (DE)
Applicant: HERBERTS GMBH (DE)
Classification:
- **international:** C08G18/08; C08G18/10; C08G18/42; C08G18/66; C08G18/73; C08G18/76; C09D167/08; C09D175/06; C08G18/00; C09D167/08; C09D175/06; (IPC1-7); C09D5/38; C09D7/12; C09D7/14; C09D167/08; C09D175/04; B05D1/36; B05D7/16; B05D7/26; C08G18/40; C08G18/42; C09D5/02; C09D175/06
- **european:** C08G18/08B6; C08G18/10; C08G18/42F; C08G18/42M; C08G18/66M4; C08G18/73; C08G18/76B6F; C09D167/08; C09D175/06
Application number: DE19924226243 19920808
Priority number(s): DE19924226243 19920808

Also published as:

- WO9403512 (A1)
- WO9403511 (A1)
- EP0654052 (A1)
- EP0654051 (A1)
- EP0654052 (B2)

[more >>](#)[Report a data error here](#)**Abstract of DE4226243**

A water-dilutable coating, a process for preparing the same and its use are disclosed. The coating contains: A) 40 to 95 % by weight of a film-forming, possibly at least partially neutralised polyurethane resin containing OH groups, or a mixture of such resins, as an aqueous dispersion; B) 60 to 5 % by weight of one or several polyisocyanates having more than one free isocyanate group and rendered fluid at room temperature, by admixture of one or several organic solvents; and C) optionally one or several additional binders, usual pigments, fillers and/or the usual lacquer additives and auxiliary substances. The percentages by weight of A) and B) refer to the solid resin content and add up to 100 % by weight.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 42 26 243 A 1**

(51) Int. Cl. 5:
C 09 D 175/04

C 09 D 175/06
C 09 D 5/02
C 08 G 18/40
C 08 G 18/42
B 05 D 1/36
B 05 D 7/16
B 05 D 7/26
// C09D 167/08, 7/12,
7/14, 5/38

(71) Anmelder:
Herberts GmbH, 42285 Wuppertal, DE

(74) Vertreter:
Türk, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C., Dipl.-Ing.;
Hrabal, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte,
40593 Düsseldorf

(72) Erfinder:
Patzschke, Hans-Peter, Dr., 5600 Wuppertal, DE;
Schwan, Heinrich, Dr., 5600 Wuppertal, DE; Gol,
Franjo, Dr., 5090 Leverkusen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Wasserverdünntbares Überzugsmittel auf Polyol- und Polyisocyanatbasis, Verfahren zu dessen Herstellung und seine Verwendung

(55) Wasserverdünntbares Überzugsmittel, enthaltend
A) 40-95 Gew.-% eines oder mehrerer OH-Gruppen enthal-
tender filmbildender Polymerer in der Form von wäßrigen
Dispersionen von fetszsäuremodifizierten Polyurethanharzen
und/oder fetszsäuremodifizierten Polyesterharzen (Alkydhar-
zen),
B) 5-60 Gew.-% eines oder mehrerer Polyisocyanate mit
mehr als einer freien Isocyanatgruppe, die bei Raumtempe-
ratur, gegebenenfalls unter Zusatz eines oder mehrerer
organischer Lösemittel, flüssig sind, wobei sich die Gew.-%
von A) und B) jeweils auf den Harz-Festkörpergehalt bezie-
hen und auf 100 Gew.-% addieren, sowie
C) gegebenenfalls übliche Pigmente, Füllstoffe und/oder
lackübliche Additive und Hilfsstoffe.
Das Überzugsmittel ist insbesondere geeignet zur Herstel-
lung von Lackierungen auf dem Kraftfahrzeugsektor.

DE 42 26 243 A 1

DE 42 26 243 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein wäßriges Überzugsmittel, insbesondere ein wäßriges Zweikomponenten-(2K)-Überzugsmittel, ein Verfahren für seine Herstellung und seine Verwendung in Ein- und Mehrschicht-Lackierungen.

Zweikomponenten-Überzugsmittel in organischen Lösemitteln sind in der Lackiertechnik weit verbreitet. Sie haben den Vorteil, daß sie bei niedrigen Temperaturen verwendet werden können. Außerdem sind die Möglichkeiten des Einsatzes von unterschiedlichen Vernetzungssystemen gegeben. Diese Überzugsmittel sind bis jetzt üblicherweise auf Lösemittelbasis formuliert. Im Rahmen der Umweltproblematik wird jedoch immer mehr Wert auf die Vermeidung von Schadstoffen, z. B. organischen Lösemitteln, gelegt. Deshalb besteht ein gesteigertes Bedürfnis nach wäßrigen Überzugsmitteln.

Wäßrige Zweikomponenten-Überzugsmittel auf Basis von modifizierten Epoxidharzdispersionen sowie waserverdünnbaren modifizierten Polyaminen als Härter sind bekannt. Die damit hergestellten Lacke zeigen häufig Oberflächenstörungen und sind aufgrund ihrer Vergilbungsnigung nicht als Decklacke geeignet.

In den Patentveröffentlichungen DE-A-29 28 552, DE-A-33 39 080, DE-A-34 12 611, DE-A-40 04 651 sowie DE-A-39 01 190 werden Polyurethan-Bindermittel auf Basis linearer oder verzweigter, trocknender oder nicht trocknender Alkydharze sowie ölfreier Polyester beschrieben, die für wasserverdünnbare Lackierungen eingesetzt werden. Diese Überzugsmittel sind entweder lufttrocknende Systeme oder sie werden über Melaminharze oder blockierte Polyisocyanate als Einbrennsysteme formuliert.

Überzugsfilme mit diesen Materialien haben den Nachteil, daß sie entweder kein Netzwerk bilden, d. h. nur physikalisch trocken oder zu geringe Reaktivitäten haben. Die oxidative Trocknung ist zu langsam und für die Reaktion mit Melaminharz werden Einbrenntemperaturen über 120 C benötigt.

Wäßrige Dispersionen von Alkydharzen und ihre Verwendung als Bindemittel für lufttrocknende Lacke sowie für Einbrennlacke sind in der DE-A-28 37 552 beschrieben. Die Lagerstabilität dieser Dispersionen ist meist sehr beschränkt. Bei hoher Pigmentierung genügen die daraus hergestellten Überzüge vielen Anforderungen nicht.

Unter "wäßrigen Dispersionen" werden hier heterogene Systeme verstanden, bei denen die organische Harzphase als Tröpfchen oder Teilchen mit einer mittleren Größe von 1 bis 3000 nm in Wasser verteilt ist. Für den zunehmenden Einsatz wäßriger Alkydharz- und Polyurethandispersionen spricht hauptsächlich, daß man auf die Verwendung organischer Lösemittel weitgehend verzichten kann.

Wasserfreie Zweikomponenten-Systeme auf Basis von OH-Gruppen enthaltenden Bindemitteln und Isocyanaten sind ebenfalls bekannt. Sie haben aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften auf dem Autoreparatursktor eine große Bedeutung. Dabei konnte bisher auf organische nichtprotische Lösemittel nicht verzichtet werden. Die Verwendung von Wasser anstelle von organischen Lösemitteln schien bislang nicht möglich, da bekannt ist, daß Isocyanatgruppen nicht nur mit alkoholischen Hydroxylgruppen sondern auch mit Wasser reagieren.

In der EP-A-0 358 979 sind wäßrige Zweikomponenten-Polyurethansysteme beschrieben, die aus einer wäßrigen Dispersion von OH-Gruppen enthaltenden Acrylatharzen, in die flüssige Polyisocyanatkomponente eindispersiert werden. Die daraus erhaltenen Überzüge haben jedoch den Nachteil, daß ihre mechanische Beständigkeit, z. B. die Kratzbeständigkeit, nicht ausreicht. Ebenso genügen Glanz sowie die Haftung nach Schwitzwasserbelastung nicht hohen Anforderungen.

In der EP-A-0 469 389 und DE-A-40 36 927 werden wäßrige 2K-Polyurethan-Überzugsmittel beschrieben, die eine wäßrige Polyurethandispersion bzw. Polyacrylatdispersion und ein in Wasser dispergierbares Polyisocyanat enthalten, das mit Polyethylenglykol modifiziert ist. Diese Systeme weisen eine sehr kurze Topfzeit und unzureichende optische Eigenschaften (Bildung von Trübungen) auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein wäßriges Zweikomponenten-Überzugsmittel zur Verfügung zu stellen, das nur geringe Anteile an organischen Lösemitteln enthält, bei niedrigen Temperaturen vernetzt und zu Überzügen führt, die hohe Anforderungen an Glanz, mechanische Stabilität sowie Schwitzwasserbeständigkeit erfüllen.

Dieses Ziel wird dadurch erreicht, daß erfindungsgemäß ein Überzugsmittel auf Basis eines Gemisches zweier Bindemittelkomponenten zur Verfügung gestellt wird, welches enthält:

A) 40—95 Gew.-%, bevorzugt 50—90 Gew.-%, eines oder mehrerer OH-Gruppen enthaltender filmbildender Polymerer in der Form von wäßrigen Dispersionen von fetsäuremodifizierten Polyurethanharzen und/oder fetsäuremodifizierten Polyesterharzen (Alkydharzen),

B) 60—5 Gew.-%, bevorzugt 50—10 Gew.-%, eines oder mehrerer Polyisocyanate mit mehr als einer freien Isocyanatgruppe, die bei Raumtemperatur, gegebenenfalls unter Zusatz eines oder mehrerer organischer Lösemittel, flüssig sind, wobei sich die Gew.-% von A) und B) jeweils auf den Harz-Festkörpergehalt beziehen und auf 100 Gew.-% addieren, sowie

C) gegebenenfalls übliche Pigmente, Füllstoffe und/oder lackübliche Additive und Hilfsstoffe.

Bevorzugt weisen die fetsäuremodifizierten Polyurethanharze und/ oder fetsäuremodifizierten Polyesterharze des Bestandteiles A) eine OH-Zahl von 20—200, eine Säurezahl von 10—70 und eine zahlenmittlere Molmasse (Mn) von 500—100000 auf.

Das erfindungsgemäße Überzugsmittel wird insbesondere als Zweikomponentensystem formuliert, wobei eine Komponente den Bestandteil A) und die andere Komponente den Bestandteil B) enthält; der Bestandteil C) kann in einer oder beiden Komponenten enthalten sein, bevorzugt ist er in der den Bestandteil A) enthaltenden Komponente enthalten.

Es hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Überzugsmittel eine niedrige Vernetzungstemperatur aufwei-

sen, die bei 10 bis 120°C bevorzugt unter 120°C, besondere bevorzugt über 20°C und unter 80°C liegt.

Die erfundungsgemäßen Beschichtungsmittel weisen nach dem Vermischen der Komponenten A und B eine verbesserte Topfzeit von mehreren Stunden auf und härten zu hochwertigen, vernetzten Filmen aus, die bezüglich ihres Eigenschaftsniveaus den bislang aus lösemittelhaltigen Zweikomponenten-Polyurethanlacken erhaltenen Lackfilmen vergleichbar und damit bekannten wäßrigen Systemen überlegen sind.

Die Harze der Komponente A sind mit Fettsäuren modifiziert. Diese sind beispielsweise durch Veresterung eingeführt. Der Gehalt an gegebenenfalls eingeesterten Fettsäuren liegt bevorzugt unter 50 Gew.-%, besonders unter 40 Gew.-%, sowie besonders bevorzugt über 10 Gew.-%. Der Gehalt an Urethangruppen der Komponente A beträgt bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% (wobei es sich bei 0 Gew.-% um fettsäuremodifizierte Polyester bzw. Alkydharze handelt) und liegt besonders bevorzugt über 5 Gew.-% und unter 15 Gew.-%.

Die untere Grenze der Säurezahl der fertiggestellten Alkydharze Komponente A liegt bevorzugt bei 25, besonders bevorzugt bei 35; die obere Grenze der Säurezahl liegt bevorzugt bei 70, besonders bevorzugt bei 55. Die untere Grenze der Hydroxylzahl liegt bevorzugt bei 30, besonders bevorzugt bei 40; die obere Grenze liegt bevorzugt bei 150, besonders bevorzugt bei 120. Die untere Grenze der zahlenmittleren Molmasse (M_n) liegt beispielsweise bei 1000, bevorzugt bei 2000, besonders bevorzugt bei 3000, die obere Grenze bevorzugt bei 50 000, besonders bevorzugt bei 10 000, gemessen im Gelpermeationschromatographen in Tetrahydrofuran gegen Polystyrolstandard unter üblichen Bedingungen.

Eine bevorzugte Ausführungsform der flüssigen Komponente B besitzt eine Viskosität bei 23°C von 0,5 bis 2000 mPas, besonders bevorzugt von 1 bis 200 mPas. Die Funktionalität beträgt z. B. 1,5 bis 5 reaktive Isocyanatgruppen pro Molekül, besonders bevorzugt mindestens 2 und höchstens 3.

Die erfundungsgemäß geeigneten Alkydharze sind Polyester, die mit Fettsäuren modifiziert sind. Die Herstellung der Alkydharze erfolgt aus gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren, Polyalkoholen und Polycarbonäuren. Die Fettsäuren können zumindest teilweise durch andere Monocarbonsäuren ersetzt sein.

Unter Fettsäuren werden im allgemeinen lineare oder verzweigte Monocarbonsäuren mit 6 bis 35 C-Atomen verstanden. Die Fettsäuren können nichttrocknend oder trocknend sein.

Beispiele für geeignete nicht-trocknende Fettsäuren sind bevorzugt gesättigte und einfach ungesättigte lineare oder verzweigte aliphatische Monocarbonsäuren, bevorzugt mit einer Kohlenstoffanzahl von 6 bis 18.

Beispiele für geeignete trocknende Fettsäuren sind ungesättigte Fettsäuren oder Fettsäuregemische, die mindestens eine Monocarbonsäure mit mindestens zwei isoliert oder konjugiert ungesättigten Doppelbindungen enthalten und eine Jodzahl über 125 haben. Bevorzugt werden ungesättigte Fettsäuren mit einer linearen Kohlenstoffkette mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen.

Unter Monocarbonsäuren, die mit den Fettsäuren zumindest teilweise mitverwendet werden können, werden beispielsweise alicyclische oder aromatische Monocarbonsäuren mit 6 bis 35 C-Atomen verstanden. Sie können gegebenenfalls substituiert sein.

Aromatische Monocarbonsäuren sind beispielsweise Benzoësäure, tert.-Butylbenzoësäure oder Toluylsäure. Beispiele für cycloaliphatische Monocarbonsäuren sind Hexahydrobenzoësäure oder Abietinsäure.

Ihre Herstellung kann durch Polykondensation nach bekannten Verfahren erfolgen, wie sie beispielsweise in S. Paul, Surface Coatings, S. 70 bis 139, John Wiley & Sons, New York, 1985 beschrieben sind.

Die Polykondensation kann durch Erwärmen in der Schmelze oder im Azeotropverfahren unter Wasserabspaltung durchgeführt werden. Die gewünschte Zahl von Hydroxyl- und Säuregruppen kann durch geeignete Wahl der Äquivalenzverhältnisse, eine geeignete Reaktionsführung und gegebenenfalls ein stufenweises Arbeiten eingeführt werden. Die geeigneten Verfahrensbedingungen und Auswahlkriterien sind dem Fachmann geläufig.

Geeignete Polycarbonsäuren enthalten beispielsweise zwei und mehr Carboxylgruppen an einem Kohlenwasserstoffgerüst mit beispielsweise 4 bis 36 C-Atomen. Einsetzbar sind auch die veresterungsfähigen Derivate der Polycarbonsäuren, wie Anhydride oder Methylester. Die bevorzugt eingesetzten Dicarbonsäuren sind linear oder verzweigt aliphatisch, alicyclic oder aromatisch aufgebaut. Die beiden Carboxylgruppen sind bevorzugt so angeordnet, daß sie kein intramolekulares Anhydrid bilden können, d. h. die beiden Carboxylgruppen sind beispielsweise durch eine Kohlenstoffkette mit 3 bis 14 C-Atomen, bevorzugt 4 bis 8 C-Atomen, voneinander getrennt.

Geeignete Beispiele für Dicarbonsäuren und deren Derivate sind Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, mit niederen Alkylgruppen substituierte Isophthalsäure, Terephthalsäuredimethylester, Tetrahydro- und Hexahydrophthalsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Adipinsäure, 2,2,4-Trimethyladipinsäure, Acelainsäure, Sebacinsäure, dimerisierte Fettsäuren, Cyclopentandicarbonsäure, 1,3- und 1,4-Cyclohexandicarbonsäuren, Norbornendicarbonsäure, Endoethylencyclohexandicarbonsäure oder halogenierte Dicarbonsäuren wie Chlorphthalsäureanhydrid und Hexachlorendomethylenphthalsäureanhydrid oder deren Mischungen. Höherfunktionelle Polycarbonsäuren und deren Derivate wie Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäureanhydrid oder Bisanhydride, können anteilweise eingebaut werden, um bevorzugt einen Polyester mit erhöhter Säurezahl zu erhalten. Eine geeignete Tricarbonsäure kann auch durch substituierende Addition oder Diels-Alder-Reaktion von Maleinsäureanhydrid oder (Meth)acrylsäure an eine ungesättigte Fettsäure erhalten werden.

Für die Synthese der Polyester bevorzugte Alkohole sind aliphatische, cycloaliphatische und araliphatische Alkohole mit 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 Hydroxylgruppen und 2 bis 24 C-Atomen pro Molekül mit einer Molmasse von 62 bis 400. An ihrer linearen oder substituierten Kohlenstoffkette, die gegebenenfalls durch Ether- oder Estergruppen unterbrochen ist, sitzen primäre, sekundäre oder tertiäre Alkoholgruppen.

So werden beispielsweise als Diole eingesetzt Glykole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,6, Hexandiol-1,6, Decandiol-1,2, 2,2-Ethyl-butyl-propandiol-1,3, 2,2-Dimethyl-propandiol-1,3, Cyclohexandimethanol, 1,1-Isopropyliden-bis-(p-phenoxy)di-1-ethanol, 1,1-Isopropyliden-bis(p-phenoxy)di-2-pro-

panol, 1,3-Di-(hydroxyethyl)-5,5-dimethylhydantoin, sowie die hydrierten Bisphenole A und F. Als Etheralkohole werden beispielsweise Diethylenglykole, Triethylenglykole, Dipropylenglykole oder Tripropylenglykole, sowie ethoxylierte oder propoxylierte Bisphenol A — oder —F-Produkte verwendet.

Beispiele für höherfunktionelle Polyole sind Glycerin, Trimethylethan, Trimethylolethan, Trimethylopropan, Trimethylohexan, Di-trimethylopropan, 2,2-Dimethylolethan-(3), 2,2-(Bis-hydroxymethyl)-butanol-(1), Pentaerythrit, Di-pentaerythrit, Tripentaerythrit, Tris-(2-hydroxyethyl)-isocyanurat, sowie ethoxylierte oder propoxylierte Trimethylopropan und Pentaerythrit-Produkte oder Zuckeralkohole wie Mannit oder Sorbit und deren Mischungen.

Primäre, kettenabbrechend wirkende Monoalkohole wie Isodekanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol oder Fettalkohole können anteilig, bevorzugt bei Verwendung von mehr als zweibasischen Carbonsäuren, mit einkondensiert werden.

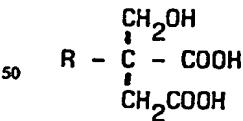
Spezielle Beispiele für geeignete nichttrocknende Fettsäuren sind 2-Ethylhexansäure, Isononansäure, Versatinsäure oder Cocosfettsäure sowie Ölsäure. Als trocknende Fettsäuren werden beispielsweise bevorzugt ungesättigte Monocarbonsäuren mit einer Jodzahl über 125 und einer C-18-Kohlenstoffkette verstanden. Hierunter fallen besonders isoliert ungesättigte Fettsäuren mit zwei oder drei isolierten Doppelbindungen verschiedener sterischer Konfiguration oder entsprechende Konjuensäuren. Solche Fettsäuren sind beispielsweise in natürlichen Ölen wie Leinöl, Sojaöl, Saffloröl, Baumwollsaatöl oder Ricinusöl, Sonnenblumenöl, Ernußöl, Holzöl und Ricinenöl enthalten. Die daraus gewonnenen ungesättigten Fettsäuren sind Leinölfettsäure, Safflorölfettsäure, Tallölfettsäure, Baumwollsaatfettsäure, Ernußölfettsäure, Holzölfettsäure, Ricinenfettsäure oder Sonnenblumenölfettsäure.

Es können auch sogenannte technische Öle als Fettsäuren eingesetzt werden, die im allgemeinen Mischungen von cis-Linoläsure, Linolsäure, Ölsäure und Stearinäsure sind. Die technischen Öle bzw. Fettsäuren können als solche eingesetzt werden, oder sie werden durch Umesterungsreaktionen oder nach Dehydratisierungsreaktionen (Ricinenfettsäure) in den Polyester eingebaut.

Bei Verwendung von mehrfach ungesättigten Fettsäuren werden besonders bevorzugt Mischungen aus isoliert und konjugiert ungesättigten Fettsäuren, z. B. 10 bis 80 Gew.-% konjugiert ungesättigten Fettsäuren, eingesetzt. Der Anteil an eingebauten gesättigten und ungesättigten Fettsäuren beträgt bevorzugt 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Harzfestkörper. Dieser Anteil an gesättigten und ungesättigten Fettsäuren enthält besonders bevorzugt 10 bis 80 Gew.-% ungesättigte Fettsäuren mit konjugierten Doppelbindungen. Für nicht-vergängliche Harze werden gesättigte Monocarbonsäuren oder Fettsäuren mit einer oder zwei isolierten Doppelbindungen bevorzugt. Die gewonnenen Fettsäuren können durch fraktionierte Destillation, Isomerisierung oder Konjugierung chemisch optimiert sein. Zur Modifizierung der Eigenschaften des Alkydharzes können bis zu 15 Gew.-% der ungesättigten Fettsäuren durch andere Monocarbonsäuren wie Benzoësäure, tert-Butylbenzoësäure, Hexahydrobenzoësäure, Ethylhexansäure oder Abietinsäure ersetzt sein.

Um wasserverdünnbare Alkydharze zu erhalten, werden anionische Gruppen oder in anionische Gruppen überführbare Gruppen, z. B. Carboxylatgruppen, Carboxylgruppen und/oder Phosphorsäuregruppen eingebracht. Dies kann beispielsweise durch Mitverwendung von entsprechenden Monomeren bei der Herstellung der Harze erzielt werden. Zur Einführung von Carboxylgruppen sind beispielsweise mehr als zwei Carboxylgruppen enthaltende Diole und/oder Polyole geeignet, die bei der Herstellung der Harze in entsprechenden Mengen mitverwendet werden. Es werden dazu bevorzugt Alkansäuren mit ein bis zwei OH-Substituenten an den alpha-ständigen Kohlenstoffatomen eingesetzt. Diese Polyole haben im allgemeinen 1 bis 3, bevorzugt eine Carboxylgruppe im Molekül.

Sie haben zwei bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele für solche Verbindungen sind Hydroxypivalinsäure, Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure, Dihydroxybenzoësäure und/oder Dihydroxy-Cyclohexanmonocarbonsäure. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Dihydroxyalkansäuren sind die 2,2-Dimethyloalkansäuren, die die Strukturformel I



aufweisen, worin R Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen bedeutet. Beispiele für solche Verbindungen sind 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylopentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkansäure ist 2,2-Dimethylopropionsäure. Es wird so viel Monomer, wie z. B. Dimethylopropionsäure in das Gemisch als Diol gegeben, daß die Säurezahl des fertiggestellten Harzes 10 bis 70, bevorzugt über 15 und unter 50, beträgt. Die untere Grenze liegt besonders bevorzugt bei 20, die obere Grenze liegt bevorzugt bei 40.

Verwendbare Phosphorsäuregruppen enthaltende Verbindungen sind z. B. 2,2-Dimethylo-propan-phosphonsäure oder Diethanolamidmethan-phosphonsäure. Es werden soviele von diesen Anionengruppen bildenden Monomeren zugesetzt, daß die Säurezahl des Harzes im gewünschten Bereich liegt.

Gemäß einem Beispiel für eine bevorzugte Ausführungsform kann in üblicher Weise ein Carbonsäureanhidrid bei Temperaturen von 80 bis 140°C mit einem hydroxylgruppenhaltigen Polykondensat umgesetzt werden, das bei 180 bis 240°C im Schmelz- oder nach dem Azeotrop-Verfahren erhalten wird. Auf diese Weise wird eine möglichst hohe Molmasse mit einer relativ hohen Säurezahl kombiniert. Bevorzugt werden hierbei Reaktionen unter Verwendung von Trimellitsäureanhidrid oder Hexahydrophthaltsäureanhidrid. Nach einem modifizierten Polykondensationsverfahren wird die Carboxylgruppe durch Veresterung mit Dimethylopropionsäure eingebracht, z. B. durch Reaktion von Anhydriden wie beispielsweise Trimethyladipinsäureanhidrid mit den

OH-Gruppen der Dimethylolpropionsäure und anschließender Kondensation mit Polyalkoholen.

Unter fetsäuremodifizierten Polyurethanharzen (Komponente A) werden Urethanalkyde oder Polyurethanharze, die mit Fettsäure modifiziert sind, verstanden. Sie entstehen durch Umsetzung (Urethanisierung) von hydroxylgruppenhaltigen Polyester mit Polyisocyanaten nach bekannten Verfahren. Hierbei kann die Addition an verschiedenen Vorstufen erfolgen, wie beispielsweise durch Umsetzung von

5

- a) höhermolekularen Alkydharzen mit hoher OH-Zahl und hoher Säurezahl, die jedoch auf wenig reaktiven COOH-Gruppen beruhen, direkt mit Isocyanaten oder
- b) einem höhermolekularen Alkydharz mit hoher OH-Zahl und niedriger Säurezahl, an die nach Reaktion mit Diisocyanaten Carbonsäureanhydride als Halbester addiert werden.

10

Darüber hinaus können anstelle der Alkydharze auch Hydroxylgruppen enthaltende Fettsäureester von Polyalkoholen mit Diisocyanaten eingesetzt und in der beschriebenen Weise wasserverdünntbar gemacht werden.

Die Einführung der für die zu erzielende Wasserlöslichkeit notwendigen Carboxylgruppen kann entweder durch den Polyester oder das Alkydharz direkt oder durch Zusatz geeigneter carboxylgruppenhaltiger Diole bei der Urethanisierung erfolgen. Bevorzugt wird der Einsatz eines Reaktionsproduktes aus Dimethylolpropionsäure und Diisocyanat.

15

Bei der Polyurethanherstellung kann im Prinzip ein Teil der niedermolekularen Diole durch solche Diole ersetzt werden, die noch mindestens eine neutralisierbare Säuregruppe enthalten. Geeignete Säuregruppen, die zur Anionenbildung befähigt sind, sind beispielsweise Carboxyl- und/- oder Phosphorsäuregruppen. Bevorzugt werden Carbonsäure oder Carboxylat-Gruppen verwendet. Sie sollen so reaktionsträge sein, daß die Isocyanatgruppen des Diisocyanats vorzugsweise mit den Hydroxylgruppen des Polyols reagieren. Es werden dazu bevorzugt Alkansäuren mit ein bis zwei OH-Substituenten an den alpha-ständigen Kohlenstoffatomen eingesetzt. Diese Polyole haben im allgemeinen 1 bis 3, bevorzugt eine Carboxylgruppe im Molekül. Beispiele hierfür sind solche Polyole, wie sie vorstehend bereits für die Herstellung der Alkydharze angegeben wurden.

20

Es wird so viel Diolmonomer mit sauren bzw. anionenbildenden Gruppen, (z. B. Dimethylolpropionsäure) bei der Herstellung in das Gemisch gegeben, daß die Säurezahl des fertiggestellten Polyesterurethanharzes 10 bis 70, bevorzugt über 15 und unter 50, beträgt. Die untere Grenze liegt besonders bevorzugt bei 20, die obere Grenze liegt bevorzugt bei 40. Die Hydroxylzahlen entsprechen denen der vorstehend beschriebenen Alkydharze. Die zahlenmittlere Molmasse (M_n) beträgt mindestens 5000, bevorzugt 10 000 und höchstens 100 000, bevorzugt 50 000.

25

Für die Urethanisierung werden beispielsweise lineare oder verzweigt aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit einem Isocyanatgehalt von 20 bis 50 Gew.-% verwendet. Sie enthalten als funktionelle Gruppen mindestens zwei Isocyanatgruppen, die im Molekül asymmetrisch oder symmetrisch angeordnet sind. Sie können aliphatisch, alicyclisch, arylaliphatisch oder aromatisch sein. Ihr Aufbau kann beispielsweise nach dem gewünschten Anwendungszweck des zu pigmentierenden Überzugsmittels gewählt werden. Beispielsweise kann man für den späteren Einsatz in Grundierungen oder Primern bevorzugt die Isomere oder Isomerengemische von aromatischen Diisocyanaten verwenden. Für Decklacksysteme werden beispielsweise aufgrund ihrer guten Beständigkeit gegenüber ultraviolettem Licht bevorzugt Diisocyanate eingesetzt, bei denen die Isocyanatgruppe an ein nichtaromatiches, gegebenenfalls substituiertes C-Atom gebunden ist.

35

Beispiele für Diisocyanate, die für die Herstellung des urethanisierten Alkydharzes geeignet sind, entsprechen den allgemeinen Formeln II, III und IV. Geeignete Polyisocyanate haben die Formel

40



45

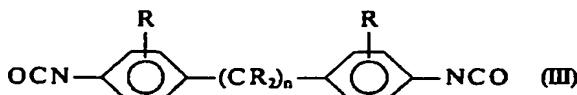
in welcher R für einen aromatischen, gegebenenfalls mit einer oder mehreren Alkylgruppen substituierten oder Methylenbrücken aufweisenden Kohlenwasserstoffrest mit insgesamt 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen verzweigten oder linearen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen oder mehreren aromatischen Ringen, einem acyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen heterocyclischen Ring steht.

50

Es können alle Isomeren oder Isomerengemische von organischen Diisocyanaten eingesetzt werden. Als aromatische Diisocyanate eignen sich z. B. die Isomeren von Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylylen-diisocyanat, Bisphenylen-diisocyanat oder Naphtylendiisocyanat.

55

Bevorzugt eingesetzt werden aliphatisch-aromatische Diisocyanate der Formel:



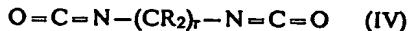
60

wobei R gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise 1 oder 2 C-Atomen, speziell $-\text{CH}_3$ ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 3 bedeutet. Typische Beispiele für diese Art von Diisocyanaten sind Diphenylmethan-2,4' und/ oder -4,4'-diisocyanat, 3,2'-Diisocyanat-4-methyldiphenylmethan oder Diphenylpropandiisocyanat.

65

Eine andere Gruppe von bevorzugt eingesetzten Diisocyanaten sind solche, deren NCO-Gruppe direkt an

einen linearen, verzweigten oder cycloaliphatischen Rest gebunden ist. Solche Diisocyanate sind Verbindungen der Formel:



5 wobei r ganzzahlig von 2 bis 20, insbesondere 6 bis 8 ist und R gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise 1 oder 2 C-Atomen, darstellt.

Hierunter fallen beispielsweise Propylendiisocyanat, Ethylethylene-diisocyanat, Dimethylethylene-diisocyanat, Methyltrimethylene-diisocyanat, Trimethylhexan-diisocyanat, Cyclopentylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat. Besonders bevorzugt werden die unter diese Formel fallenden Diisocyanate, deren NCO-Gruppen über $-\text{CH}_2$ -Gruppen an einen Linearen, verzweigten oder cycloaliphatischen, speziell unverzweigten linearen aliphatischen Rest gebunden sind. Typische Beispiele hierfür sind Trimethylendiisocyanat-1,3, Tetramethylendiisocyanat-1,4, Pentamethylendiisocyanat-1,5, Hexamethylendiisocyanat-1,6, Dodecandiisocyanat-1,12 oder Octadecandiisocyanat-1,18.

15 Die Herstellung der wasserlöslichen urethanisierten Alkydharze kann beispielsweise so erfolgen, daß man ein lineares oder verzweigtes Vorkondensat einer Säurezahl unter 10, vorzugsweise unter 3, auf der Basis Polycarbonsäure(anhydride), Polyol und Fettsäure(ester) mit der Monohydroxy- bzw. 2,2-Di(hydroxymethyl)-carbonsäure, dem Diisocyanat und gegebenenfalls dem mehr als 2-wertigen Polyol in solchen Mengen mischt, daß das Molverhältnis Monohydroxy- plus 2,2-Di(hydroxymethyl)-carbonsäure/Polyisocyanat 1 : 1 bis 20 1 : 2 und das molare Verhältnis Isocyanatgruppen /OH-Gruppen sämtlicher Komponenten weniger als 0,9 : 1 betragen. Es wird bei Temperaturen, bei denen die Carboxylgruppen der Monohydroxy- und 2,2-Di(hydroxymethyl)-carbonsäuren nicht reagieren, d. h. bei 60 bis 135, vorzugsweise bei 80 bis 120°C, umgesetzt, bis der gewünschte Kondensationsgrad, Urethan- und Carboxylgruppengehalt, erreicht sind.

25 Bei der Herstellung des urethanisierten Alkydharzes wird das Äquivalentgewicht des eingesetzten Diisocyanats in Abstimmung mit den eingesetzten OH-Verbindungen so gewählt, daß das fertiggestellte Harz eine möglichst hohe Molmasse erhält. Die Reaktion kann auch in Gegenwart eines mit Isocyanaten nicht reaktiven Lösemittels erfolgen, das nach dem Dispergieren in Wasser, gegebenenfalls unter Vakuum, abdestilliert wird. Ein anderer Weg zur Überwindung der hohen Viskositäten ist auch die Herstellung einer wäßrigen Dispersion von dem carboxylgruppenhaltigen Polyester oder Alkydharz und eine anschließende Kettenverlängerung durch 30 Zusatz der Diisocyanate.

Nach beendeter Reaktion werden die carboxylgruppenhaltigen Polyester und/oder Alkydharze, sowie die urethanisierten Polyester und/oder Alkydharze in eine wäßrige Dispersion überführt. Hierzu wird die organische Polymerlösung in eine meist vorgewärmte Wasserphase eingeleitet und gegebenenfalls das organische Lösemittel destillativ, im allgemeinen unter Anlegen eines Vakuums, entfernt.

35 Um eine gute Dispergierbarkeit in Wasser zu erreichen, wird entweder vor dem Emulgieren in das Harz oder in der Wasserphase ein Neutralisationsmittel, wie z. B. anorganische Basen, Ammoniak oder primäre, sekundäre oder tertiäre Amine oder Aminoalkohole zugesetzt, um saure Gruppen in anionische Gruppen überzuführen. Als anorganische Basen dienen beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Lithiumhydroxid. Als Amine werden z. B. Trimethylamin, Mono-, Di- und Triethylamin, Mono-, Di- und Triethanolamin, Dimethylethanolamin, Dimethylisopropanolamin, Methyldiethanolamin, Dimethylaminoethylpropanol oder N-Methyl-Morpholin eingesetzt. Bevorzugt werden flüchtige tertiäre Amine, die keine isocyanatreaktiven Gruppen enthalten. Die Neutralisationsmittel können sowohl im stöchiometrischen Unter- als auch Überschub verwendet werden. Bei der bevorzugten Teilneutralisation entsprechen die Gehalte an Carboxylatgruppen der Menge des eingesetzten Neutralisationsmittels. Bei der Herstellung der Dispersion ist darauf zu achten, daß mit steigendem 40 Neutralisationsgrad durch den Polyelektrolytcharakter der Polymeren eine deutliche Viskositätszunahme erfolgen kann. Um einen möglichst hohen Festkörper zu erhalten, wird daher im allgemeinen mit der für die Stabilität der Dispersion gerade ausreichenden Menge an Neutralisationsmittel gearbeitet. Die erhaltenen wäßrigen Dispersionen weisen im allgemeinen noch einen Gehalt an Restlösemittel von unter 10 Gew.-%, vorzugsweise von unter 5 Gew.-% auf. Die praktisch restlose Entfernung auch von höher als Wasser siedenden Lösemitteln ist 45 durch azeotrope Destillation möglich. Der Festkörpergehalt der erhaltenen fetsäuremodifizierten Polyurethandispersionen oder Polyesterdispersionen beträgt beispielsweise 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugt über 30 Gew.-% und unter 45 Gew.-%.

50 Bei der Polyisocyanatkomponente B handelt es sich um beliebige organische Polyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen, die bei Raumtemperatur flüssig sind oder durch Zusatz organischer Lösemittel verflüssigt sind. Die Polyisocyanatkomponenten B weisen bei 23°C im allgemeinen eine Viskosität von 1 bis 6000 mPas, vorzugsweise über 5 und unter 3000 mPas auf. Bevorzugt handelt es sich bei der Polyisocyanatkomponente B um Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,5 bis 5, bevorzugt 2 bis 3.

55 Falls erforderlich, können die Polyisocyanate in Abmischung mit geringen Mengen an inerten Lösemitteln zum Einsatz gelangen, um die Viskosität auf einen Wert innerhalb der genannten Bereiche abzusenken. Die Menge derartiger Lösemittel wird jedoch maximal so bemessen, daß in den letztendlich erhaltenen erfundsgemäßen Beschichtungsmitteln maximal 20 Gew.-% Lösemittel, bevorzugt unter 10%, bezogen auf die Menge an Wasser, vorliegt, wobei auch das gegebenenfalls in den Polyurethandispersionen noch vorliegende Lösemittel 60 mit in die Berechnung eingeht. Für die Polyisocyanate geeignete Lösemittel sind beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Ester wie Ethylacetat, Butylacetat, Methylglykolacetat, Ethylglykolacetat, Methoxypropylacetat, Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, vollveretherter Mono- oder Diglycole von Ethylenglykol oder Propylenglykol wie Diethylenglykol oder Dipropylenglykoldimethylether,

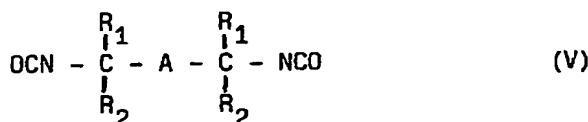
DE 42 26 243 A1

Ketone wie Aceton, Methylethylketon, halogenhaltige Lösemittel wie Methylchlorid oder Trichlormonofluorethan.

Bei den erfindungsgemäß geeigneten, jedoch weniger bevorzugten aromatischen Polyisocyanaten handelt es sich insbesondere um übliche sogenannte "Lackpolyisocyanate" auf Basis von 2,4-Diisocyanatotoluol oder dessen technischen Gemischen mit 2,6-Diisocyanatotoluol oder auf Basis von 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan bzw. dessen Gemischen mit seinen Isomeren und/oder höheren Homologen. Derartige aromatische Lackpolyisocyanate sind beispielsweise die Urethangruppen aufweisenden Isocyanate wie sie durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an 2,4-Diisocyanatotoluol mit mehrwertigen Alkoholen wie Trimethylolpropan und anschließender destillativer Entfernung des nicht umgesetzten Diisocyanat-Überschusses erhalten werden. Weitere aromatische Lackpolyisocyanate sind beispielsweise die Trimerisate der beispielhaft genannten monomeren Diisocyanate, d. h. die entsprechenden Isocyanato-isocyanurate, die ebenfalls im Anschluß an ihre Herstellung vorzugsweise destillativ von überschüssigen monomeren Diisocyanaten befreit worden sind.

Als Komponente B besonders gut geeignet sind beispielsweise "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (IPDI) und/oder Bis(isocyanato-cyclohexyl)-methan und die an sich bekannten Biuret-, Allophanat-, Urethan- und/oder Isocyanuratgruppen aufweisenden Derivate dieser Diisocyanate, die im Anschluß an ihre Herstellung, vorzugsweise durch Destillation von überschüssigem Ausgangsdiisocyanat bis auf einen Restgehalt von weniger als 0,5 Gew.-% befreit worden sind. Hierzu gehören Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, die aus Gemischen von N,N',N"-Tris(6-isocyanatohexyl)-biuret mit untergeordneten Mengen seiner höheren Homologen, sowie die cyclischen Trimerisate von Hexamethylendiisocyanat, die im wesentlichen aus N,N',N"-Tris(6-isocyanatohexyl)-isocyanurat im Gemisch mit untergeordneten Mengen von seinen höheren Homologen bestehen. Insbesondere bevorzugt werden Gemische aus Uretidion- und/oder Hexamethylendiisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexamethylendiisocyanat unter Verwendung von Trialkylphosphinen entstehen. Um das Verteilen der Komponente B in der wässrigen Dispersion A zu erleichtern, kann das Polyisocyanat zumindest anteilweise mit Polyethylenoxidalkohol oder ionischen Gruppen modifiziert werden. Eine solche Arbeitsweise ist jedoch bei den erfindungsgemäß eingesetzten fettsäuremodifizierten Polyester- und/oder Polyurethanharzen nicht erforderlich.

Für den erfindungsgemäßen Einsatz als Komponente B werden besonders bevorzugt sterisch behinderte Polyisocyanate der allgemeinen Formel



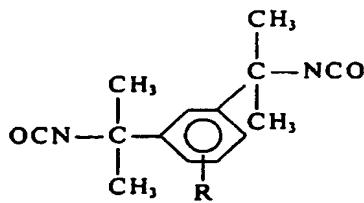
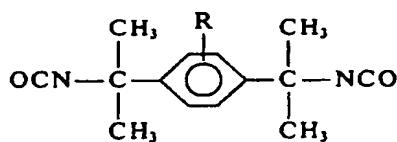
wobei

R₁ = H oder R₂,
R₂ = C_nH_{2n+1} mit n = 1 bis 6 sind.

Die Substituenten R₁ und R₂ sind entweder linear oder verzweigt, gleich oder ungleich. Das Grundgerüst A kann aus einer einfachen Bindung, einem aromatischen oder alicyclischen Ring oder aus einer aliphatischen linearen oder verzweigten C-Kette mit 1 bis 12 C-Atomen bestehen.

Besonders bevorzugt werden Polyisocyanate mit 4 bis 25, vorzugsweise 4 bis 16 C-Atomen, die in 2-Stellung zur NCO-Gruppe eine oder zwei lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppen mit 1 bis 12, bevorzugt 1 bis 4 C-Atomen enthalten.

Beispiele hierfür sind 1,1,6,6-Tetramethyl-hexamethylendiisocyanat, 1,5-Dibutyl-pentamethyl-diisocyanat, p- oder m-Tetramethoxy-xylylendiisocyanat der allgemeinen Formeln



worin R die Bedeutung von H oder C₁–C₄-Alkyl hat, und die entsprechenden hydrierten Homologen. Diese Diisocyanate können ebenfalls in geeigneter Weise zu höherfunktionellen Verbindungen umgesetzt werden, beispielsweise durch Trimerisierung oder durch Umsetzung mit Wasser oder Trimethylolpropan. Tetramethylen-xylylendiisocyanat und sein Reaktionsprodukt mit Trimethylolpropan werden besonders bevorzugt.

5 Die Polyisocyanate können auch in der Form Isocyanat-modifizierter Harze verwendet werden. Für den Einbau in harzähnliche Grundkörper werden Isocyanatverbindungen verwendet, die zwei unterschiedlich reaktive NCO-Gruppen enthalten wie beispielsweise m- oder p-Dimethyltoluylendiisocyanat (oder 2-Isocyanato-2-(4-isocyanatophenyl)-propan) oder die neben einer sterisch behinderten Isocyanatgruppe noch eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthalten wie beispielsweise Allylmonoisocyanat, Vinyl-phenylisocyanat, (Meth)acrylsäure-β-isocyanato-ethylester, (Meth)acryloylisocyanat oder bevorzugt m- oder p-Isopropenyl-α,α-dimethylbenzylisocyanat. Mit Hilfe dieser reaktiven Bausteine können entweder durch Umsetzung von OH-Gruppen von Polyacrylaten, Polyestern oder Polyurethanen mit der reaktiveren Isocyanatgruppe oder durch Einpolymerisieren der Doppelbindung in geeignete Polymerisatharze isocyanatgruppenhaltige Vernetzer mit einer höheren Molmasse und Funktionalität hergestellt werden.

10 15 Eine Gruppe geeigneter aliphatischer Polyisocyanate wird durch selektive Reaktion silylierter Polyäokohole mit Isocyanaten hergestellt, wie beispielsweise das Esterisocyanat auf Basis von Hexandiisocyanat und Pentaerythrith. Sie weisen besonders günstige niedrige Viskositäten auf.

15 20 Die Polyisocyanatkomponente B kann aus beliebigen Mischungen der beispielhaft genannten Di- und Polyisocyanate bestehen, wobei die Mischung besonders aus reaktiveren und sterisch behinderten Polyisocyanaten sowie aus zwei und höherfunktionellen Polyisocyanaten bestehen.

20 25 Für eine Steigerung der Topfzeit hat es sich beispielsweise bewährt, beliebige aliphatische Isocyanate, bevorzugt Diisocyanate, mit den vorstehend genannten sterisch behinderten Polyisocyanaten, beispielsweise der allgemeinen Formel V zu mischen.

25 30 Es werden bevorzugt im Gemisch 1 bis 60 Gew.-%, speziell mehr als 5 Gew.-% und weniger als 40 Gew.-% Diisocyanate nach der allgemeinen Formel V, bzw. ihre höherfunktionellen Derivate, eingesetzt. Die Gewichtsprozente beziehen sich auf die als Komponente B eingesetzten gesamten Polyisocyanate.

30 35 Die Herstellung der gebrauchsfertigen Beschichtungsmittel erfolgt kurz vor der Verarbeitung durch einfaches Verrühren der beiden Komponenten A und B bei Raumtemperatur. Dabei kann die Polyisocyanatkomponente B in eine neutralisierte, konzentrierte oder verdünnte wäßrige Polymerdispersion zugegeben werden. Das gelöste bzw. dispergierte Polymerist übernimmt dabei die Funktion eines Emulgators. Durch Zusatz von weiterem Wasser wird die geeignete Verarbeitungsviskosität eingestellt.

35 40 Die Menge der Polyisocyanatkomponente wird dabei so bemessen, daß bevorzugt ein NCO/OH-Äquivalentverhältnis, bezogen auf die Isocyanatgruppen der Komponente B und die alkoholischen Hydroxylgruppen der Komponente A von 0,5 : 1 bis 5 : 1, vorzugsweise 0,8 : 1 bis 2 : 1, resultiert.

40 45 Vor der Zugabe der Polyisocyanatkomponente B können der Polykondensat-Komponente A, d. h. der Dispersion bzw. Lösung der Polymere, die üblichen Hilfs- und Zusatzmittel der Lacktechnologie einverleibt werden. Diese können auch in der Polyisocyanatkomponente B enthalten sein.

45 50 Die erfundungsgemäßen Überzugsmittel weisen den Vorteil auf, daß sie ohne äußeren Zusatz von Emulgatoren formuliert werden können. Sie sind daher vorzugsweise frei von externen Emulgatoren. Selbstverständlich ist es jedoch möglich, bei der Formulierung übliche Emulgatoren zuzusetzen.

50 55 Die erfundungsgemäßen Dispersionen können, falls gewünscht, vor, während oder nach ihrer Herstellung mit anderen Polymeren, z. B. Polyacrylaten, Polyurethanen sowie Harzharzen, unmodifizierten und modifizierten Polymeren, wie sie etwa bei H. Kittel, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Bd. 1, Teil 1, S. 122 bis 445, beschrieben sind, kombiniert werden. Tragen die zusätzlichen Bindemittel reaktive Gruppen wie beispielsweise Hydroxylgruppen, so sind diese bei dem Mischungsverhältnis der Komponenten A und B zu berücksichtigen. Bevorzugte Harzharze sind natürliche oder synthetische Harzharze wie Kolophoniumester, Maleinatharze oder gegebenenfalls mit Fettsäuren modifizierte Phenolharze, sowie OH-gruppenhaltige oder OH- und COOH-gruppenhaltige Polyacrylharze, Polyurethanharze oder Polyester in Lösungs- oder Dispersionsform.

55 60 Die erfundungsgemäßen Überzugsmittel bestehen aus den oben erwähnten OH-gruppenhaltigen wasserdispergierbaren Bindemitteln und den Isocyanaten. Sie können als Hilfs- und Zusatzmittel beispielsweise Pigmente/Füllstoffe, lacktechnische Additive, Emulgatoren, die bevorzugt während der Verfilmung über reaktive Doppelbindungen in das Netzwerk einreagieren, besonders nichtionische Emulgatoren, VerlaufsmitTEL, Entschäumer, Rheologiehilfsmittel, Katalysatoren, Siccativ sowie weitere Bindemittel enthalten. Sie dienen zur Beeinflussung von lacktechnischen Eigenschaften, wie z. B. Aushärtungsdauer, Oberflächengüte oder zur Beeinflussung von anwendungstechnischen Eigenschaften wie z. B. der Viskosität.

60 65 Um eine gute Dispergierbarkeit der Polyisocyanate zu erzielen, kann eine geeignete niedrige Viskosität eingestellt werden. Hierzu dient auch das Lösen von hochviskosen oder festen Polyisocyanaten in wassermischbaren organischen Lösemitteln, die nicht oder nur langsam mit Isocyanaten reagieren. Nichtreaktive Lösemittel sind beispielsweise Glykoldialkylether, wie Glykoldimethylether, Ester wie Ethylglykolacetat, Ketone wie Aceton oder Dioxan oder N-Methylpyrrolidon. Bevorzugt werden Alkohole mit sterisch behinderten Alkoholgruppen, Ketonalkohole oder Alkoxyalkanole, wie Butoxyethanol, Butyldiglykol, Methoxyisopropanol oder Diacetonalkohol. Mit ihnen wird kurz vor der Verarbeitung ohne Erwärmen eine Polyisocyanat-Lösung hergestellt, die bei einem Festkörper über 40 Gew.-%, bevorzugt 50–95 Gew.-%, eine Viskosität von 0,5 bis 2000 mPas, bevorzugt 1 bis 20 mPas hat.

65 Als Pigment sind die üblichen Pigmente, wie sie beispielsweise in DIN 55 944 beschrieben sind, geeignet. Es werden beispielsweise Ruß, Titandioxid, feindisperses Siliciumdioxid, Aluminiumsilikat, Metallpulver oder -plättchen, organische und anorganische Farbpigmente, Korrosionsschutzpigmente, wie Blei- und Chromatverbindungen, und Metalleffektpigmente eingesetzt. Zusätzlich zu den Pigmenten und Füllstoffen können gegebenen-

DE 42 26 243 A1

falls übliche organische Farbstoffe eingesetzt werden. Ebenfalls ist es möglich, Anteile von vernetzten organischen Mikroteilchen zuzusetzen.

Die Verfahren zur Herstellung der Überzugsmittel aus den Einzelkomponenten sind bekannt. Beispielsweise ist es möglich, die Pigmente in einem besonders geeigneten Anreibebarz zu dispergieren und gegebenenfalls auf die notwendige Kornfeinheit zu vermahlen. Eine andere Arbeitsweise sieht vor, die Pigmente in der wäßrigen Dispersion der Bindemittelkomponente A zu vermahlen.

Dabei ist darauf zu achten, daß während des Mahlprozesses die Stabilität der wäßrigen Dispersion nicht beeinflußt wird. Nach dem Dispergieren der Pigmente ist es möglich, weitere Bindemittelanteile zuzufügen. Dabei kann es sich um die erfundungsgemäßen ölfreien Polyester oder fetsäuremodifizierten Polyurethanharze handeln sowie gegebenenfalls weitere der oben beschriebenen Bindemittel. Gegebenenfalls können weitere lacktechnische Hilfsmittel zur Beeinflussung von Eigenschaften, wie z. B. Dispergierbarkeit, zugesetzt werden.

Eine weitere Arbeitsweise mischt die neutralisierten, fetsäuremodifizierten Polyurethanharze, die fetsäuremodifizierten Alkydharze oder gegebenenfalls andere übliche Pastenharze, zunächst mit wenig Wasser, gegebenenfalls unter Zugabe von Füllstoffen, Pigmenten, Farbstoffen und dergleichen, und dispergiert diese Mischung auf einem Walzenstuhl oder in einer Kugelmühle zu Pasten. Aus diesen können dann durch Verdünnen mit weiterem Wasser und gegebenenfalls unter Zugabe weiterer Harz-Dispersionen und Additiven die gebrauchsfertigen Lackzubereitungen hergestellt werden.

Die Komponente A des erfundungsgemäßen Überzugsmittels ist wäßrig, d. h. sie enthält weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt unter 10 Gew.-%, organische Lösungsmittelanteile. Sie ist lagerstabil und zeigt auch nach längerem Stehen keine Phasentrennung. Der Festkörper der Komponente A beträgt zwischen 30 und 70 Gew.-%, bevorzugt zwischen 35 und 60 Gew.-%.

Gegebenenfalls können auch Pigmente oder lacktechnische Hilfsstoffe in der Komponente B vorhanden sein. Diese lacktechnische Komponente ist im allgemeinen nicht wäßrig. Sie ist jedoch in der wäßrigen Dispersion der Komponente A dispergierbar. Sie kann gegebenenfalls geringe Anteile an organischen Lösemitteln enthalten, um eine zur Dispergierung geeignete Viskosität einzustellen. Es ist darauf zu achten, daß die Additive nicht mit der Isocyanatkomponente reagieren dürfen. Das kurzzeitige Mischen von Isocyanaten mit Alkoholen, wie Butoxyethanol oder Diacetonalkohol, ist möglich.

Die erfundungsgemäßen Überzugsmittel können durch übliche Techniken, wie z. B. Tauchen, Spritzen, Rollen, auf die zu lackierenden Materialien aufgetragen werden. Danach vernetzt der aufgetragene Film.

Das Vernetzen kann bei Temperaturen von beispielsweise 0 bis 150°C durchgeführt werden. Die erfundungsgemäßen Überzugsmittel können vorteilhaft bei relativ niedrigen Temperaturen gehärtet werden, beispielsweise bei Temperaturen über 10°C und unter 80°C, insbesondere unter 60°C. Gegebenenfalls kann dem Vernetzen eine Abluftzeit vorgeschaltet werden.

Die applizierten Schichtdicken richten sich nach dem Verwendungszweck des Überzugsmittels. Beispielsweise weisen Klarlacküberzüge eine Schichtdicke bis zu 60 µm auf, pigmentierte Basis- oder Decklacküberzüge von 10 bis 50 µm, Überzüge als Füller oder Steinschlagschutzüberzüge eine Schichtdicke von 30 bis 100 µm und Überzüge als Korrosionsschutzgrundierung eine Schichtdicke von 20 bis 70 µm.

Als Substrate sind beliebige Untergründe geeignet, beispielsweise Metallsubstrate, wie Eisen, Aluminium oder Zink, nichtmetallische Substrate, wie mineralische Substrate (z. B. Beton, Glas), Holz, Kunststoffsubstrate, wie Polyolefine, Polycarbonate, Polyurethane sowie gegebenenfalls mit Vorbeschichtungen versehene Substrate. Bei der Applikation kann auf ein getrocknetes oder vernetztes beschichtetes Substrat aufgetragen werden. Es ist auch möglich, naß-in-naß zu arbeiten. Hierzu kann das erfundungsgemäße Überzugsmittel auf einen mit einem nicht vernetzten Überzugsmittel versehenen Untergrund, gegebenenfalls nach kurzer Abluftphase aufgetragen werden. Auch ist es möglich auf das erfundungsgemäße Überzugsmittel ohne vorherige Trocknung bzw. Vernetzung, gegebenenfalls nach kurzer Abluftphase, ein weiteres Überzugsmittel aufzubringen. Es kann sich bei dem weiteren Überzugsmittel nochmals um ein Überzugsmittel auf der Basis der vorliegenden Erfindung oder um ein anderes Überzugsmittel handeln. Danach findet eine gemeinsame Vernetzung der Überzugsschichten statt.

Das erfundungsgemäße Überzugsmittel eignet sich besonders zum Einsatz in der Mehrschichtlackierung. Dabei können je nach Pigmentierung beispielsweise Klarlacküberzugsmittel, Basislack- oder Decklacküberzugsmittel sowie Steinschlagschutz-Überzugsmittel, Füller oder Primer hergestellt werden. Bevorzugt ist die Verwendung als Klarlacküberzugsmittel, aufgetragen auf eine Basisschicht auf Basis eines wäßrigen oder lösemittelhaltigen Überzugsmittels. Besonders bevorzugt ist die Verwendung als Metallic oder Uni-Basecoat. Die Überzüge können vor dem weiteren Beschichten vernetzt werden oder sie werden bevorzugt naß-in-naß aufgetragen. Die so erhaltenen Überzüge zeichnen sich durch eine hohe Kratzfestigkeit, durch ein hohes Glanzhaltevermögen sowie durch eine erhöhte Beständigkeit im Kondenswasserklima aus. Sie sind besonders zur Verwendung in der Autoreparaturlackierung geeignet.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Teile (T) und Prozentangaben beziehen sich, sofern nicht anderes angegeben, auf das Gewicht.

Beispiele

60

Beispiel 1

Kunstharz-Bindemittel 1

65

1120,6 T Trimethylolpropan, 1194,9 T Sojaölftersäure und 764,3 T Phthalsäureanhydrid werden gemischt und vorsichtig aufgeschmolzen. Unter Röhren und Stickstoffatmosphäre so langsam bis auf 230°C aufheizen, daß gleichmäßig Reaktionswasser abdestilliert und die Säurezahl auf unter 2 absinkt. Dann auf 2910 T abgekühlter

DE 42 26 243 A1

Schmelze bei 60°C 254,6 T Dimethylolepropionsäure, 615,2 T N-Methylpyrrolidon und 154,7 T Triethylamin zugeben. Nach 15 Minuten Rühren 936,4 T Isophorondiisocyanat innerhalb von 25 Minuten zugeben, wobei die Temperatur bis auf 98°C anstieg. Nach kurzem Kühlen 1 Stunde bei 85°C halten, danach auf 135°C erwärmen und noch eine weitere Stunde bei dieser Temperatur halten. Nach Abkühlen auf 65°C soviel vollentsalztes Wasser zugeben, bis der Festkörper 35 Gew.-% beträgt. Die entstehende feinteilige Dispersion 4 Stunden lang bei 65°C rühren und dann filtrieren.

Festkörper: 35,0 Gew.-% (1 Stunde 150°C/Umluft)
Säurezahl : 27,6
10 MEQ-Wert : 33,7 (mÄquivalente/100g Festharz)
pH-Wert : 7,4
OH-Zahl : 70

Beispiel 2

15 Kunstharz-Bindemittel 2

A. 600 T Trimethylopropan, 444 T Kokosfettsäure und 421 T Tetrahydrophthalsäureanhydrid werden gemischt und vorsichtig aufgeschmolzen. Unter Röhren und Stickstoffatmosphäre zusammen mit 100 T Xylol so 20 langsam auf 170° – 230° aufheizen, daß gleichmäßig Reaktionswasser azeotrop abdestilliert und die Säurezahl auf unter 0,3 absinkt.

B. Es werden unter Feuchtigkeitsausschluß 841 T Trimethylhexamethylendiisocyanat mit 268 T Dimethylolepropionsäure in 600 T N-Methylpyrrolidon bei 50 bis 65°C umgesetzt bis die NCO-Zahl ca. 10 beträgt.
524,5 T Produkt A werden mit 353,6 T Produkt B gemischt und vorsichtig erwärmt, bis eine exotherme 25 Wärmeentwicklung zu beobachten ist. Nach Beendigung des Temperaturanstiegs wird auf 135°C erwärmt und diese Temperatur 20 min gehalten. Nach Abkühlen auf 100°C werden 31,1 T Triethylamin und 100 T vollentsalztes Wasser zugegeben. Nach 15 min. werden weitere 1400 T Wasser innerhalb 10 min zugegeben und anschließend 30 min gut nachgerührt.

30 Festkörper: 30,8 Gew.-% (1 Stunde 150°C/Umluft)
Säurezahl : 32,8
MEQ-Wert : 45,7 (mÄquivalente/100 g Festharz)
OH-Zahl : 105

35 Beispiel 3

Kunstharz-Bindemittel 3

A) Es wird ein Umsetzungsprodukt nach Beispiel 2A hergestellt.
B) In einem trockenen Reaktionsgefäß werden 212 T Dimethylolepropionsäure in 475 T N-Methylpyrrolidon 40 suspendiert und nach Zusatz von 704 T Isophorondiisocyanat unter Anstieg der Temperatur bis 80°C umgesetzt.
542 T Produkt A werden mit 458 T Produkt B gemischt und vorsichtig erwärmt, bis eine exotherme Wärmeentwicklung zu beobachten ist. Nach Beendigung des Temperaturanstiegs wird auf 130°C erwärmt. Nach 5 min werden 15,5 T Triethylamin und 100 T vollentsalztes Wasser eingerührt und nach 5 min. weitere 1000 T Wasser 45 zugegeben, wobei die Temperatur auf ca. 60°C absinkt. Es wird anschließend 30 min gut nachgerührt.

Festkörper: 37,4 Gew.-% (1 Stunde 150°C/Umluft)
Säurezahl : 36,4
MEQ-Wert : 52 (mÄquivalente/100g Festharz)
50 OH-Zahl : 70 (berechnet)

Beispiel 4

Kunstharz-Bindemittel 4

664 T Tallölfettsäure werden in einem Reaktionskolben unter Röhren und Inertgas gemeinsam mit 243 T Trimethylopropan, 70 T Dipentaerythrit, 107 T Dimethylolepropionsäure, 56 T Maleinsäureanhydrid und 300 T Cyclohexanedicarbonsäure vorsichtig aufgeschmolzen und bei etwa 200°C bis zu einer Säurezahl von etwa 50 kondensiert. Das Alkydharz wird abgekühlt und mit Diacetonalkohol auf 90 Gew.-% verdünnt. Anschließend 60 werden 75% der Säuregruppen mit Dimethylaminoethanol neutralisiert und mit soviel entionisiertem Wasser verdünnt bis eine fließfähige Dispersion entsteht.

OH-Zahl : 160
Festkörper: 35 Gew.-% (1 Std, 150°C)
65 Säurezahl : 40

DE 42 26 243 A1

Beispiel 5 (Härter, Komponente B)

14 T des Reaktionsproduktes aus Trimethylolpropan und Tetramethylbixylylendiisocyanat (1 : 3) (70%ig in Methoxypropylacetat) werden mit 54,4 T Hexandiisocyanat vermischt. Vor dem Einsatz als Komponente B werden 31,6 T Butylglykol zugemischt. Die Komponente hat eine Viskosität von 5 mPas.

5

Beispiel 6 (2K-Grundierung) (2K = Zweikomponenten)

Zu 60,4 T einer wässrigen Polyurethandispersion nach Beispiel 1 (FK 35%) 9,1 T vollentsalztes Wasser werden 16,4 T Eisenoxid, 13,8 T Aluminiumsilikat gegeben. Dazu werden 0,3 T Dimethylethanolamin gemischt und die Viskosität mit wenig Wasser eingestellt. Es wird auf einer Perlmühle auf die notwendige Kornfeinheit vermahlen. Der Festkörper der Grundierungskomponente A beträgt 51,3%.

10

Zu 100 T der so erhaltenen Grundierungskomponente A werden 8,4 T der Komponente B nach Beispiel 5 gegeben. Die Mischung weist eine Topfzeit von 4 Std. auf, der Festkörper beträgt ca. 52,5%. Das Grundierungsmitte wird auf stählerne Karosseriebleche aufgespritzt und 1 Std. bei 20°C getrocknet. Die Schichtdicke der Grundierung beträgt ca. 50 µm. Auf dieses Substrat wird dann ein handelsüblicher lösemittelhaltiger Füller und ein isocyanatvernetzender handelsüblicher lösemittelhaltiger Decklack aufgetragen und vernetzt.

15

Beispiel 7 (2K-Füller)

Zu 61,5 T einer wässrigen Dispersion nach Beispiel 2 werden 6,2 T vollentsalztes Wasser, 12,3 T Titandioxid, 0,9 T Eisenoxid, 9,8 T Bariumsulfat und 9,3 T Kaolin gegeben. Es wird die Viskosität mit wenig Wasser eingestellt und dann auf einer Perlmühle auf die notwendige Kornfeinheit vermahlen. Der Festkörper der Füllerkomponente A, beträgt 53,8%.

20

Zu 100 T der so erhaltenen Füllerkomponente A werden 8,6 T der Komponente B nach Beispiel 5 gegeben. Die Mischung weist eine Topfzeit von 4 Std. auf, der Festkörper beträgt 54,5%. Das Füllerüberzugsmittel wird auf, nach Beispiel 6, vorbeschichtete Stahlsubstrate aufgespritzt und in 18 Std. bei 20°C getrocknet. Die Schichtdicke des Füllers beträgt ca. 50 µm. Auf dieses Substrat wird dann ein nach Beispiel 9 hergestellter isocyanatvernetzender Decklack aufgetragen und vernetzt.

25

Beispiel 8 (2K-met.Basislack)

30

Zu 56,2 T einer wässrigen Dispersion nach Beispiel 2 werden 39,2 T vollentsalztes Wasser, 1,1 T Phthalocyaninpigment, 1,7 T Aluminium-Pigmente (40%ig Paste) sowie 1,4 T Verdicker (Festkörper 50%) gegeben. Es werden noch 0,3 T Dimethylethanolamin zugesetzt und dann unter einem Rührwerk ca. 30 min homogenisiert.

35

Zu 100 T der so erhaltenen Basecoat-Komponente A werden 7,9 T der Komponente B nach Beispiel 5 gegeben und gründlich homogenisiert. Die Mischung weist eine Topfzeit von 6 Std. auf, der Festkörper ist ca. 25,5%. Das Basislacküberzugsmittel wird auf handelsüblichen mit einer Elektrophoresegrundierung und einem konventionellen Spritz-Füller vorbeschichteten Stahlsubstraten aufgespritzt, 20 min bei 20°C vorgetrocknet und dann mit einem handelsüblichen nichtwässrigen Zweikomponenten-Klarlack überschichtet. Die Schichtdicke des Basislakses beträgt ca. 25 µm. Es entsteht ein glatter, hochglänzender Metallicüberzug, der gegen Wassereinwirkung stabil bleibt.

40

Beispiel 9 (2K-Uni Decklack)

45

Zu 88,9 T einer wässrigen Dispersion nach Beispiel 2 werden 2,7 T Ruß sowie 0,4 T eines handelsüblichen Verlaufsmittels gegeben. Danach wird die so erhaltene Mischung mit 8,0 T vollentsalztem Wasser auf ca. 33,7% Festkörper verdünnt. Auf einer Perlmühle wird die Mischung ca. 80 min auf die notwendige Kornfeinheit vermahlen.

50

100 T dieser so erhaltenen Uni-Decklack-Komponente A werden mit 13,5 T. der Komponente B nach Beispiel 5 vermischt. Das Überzugsmittel hat eine Topfzeit von 8 Std., der Festkörper ist 37,5%. Das Decklacküberzugsmittel wird auf handelsüblichen mit Elektrophoresegrundierung und wässrigen 2K-Füller nach Beispiel 7 vorbeschichteten Stahlsubstraten aufgespritzt und 60 min bei 60°C getrocknet. Die Schichtdicke des Decklaces beträgt ca. 45 µm und hat bei guter Wasserbeständigkeit eine glatte, glänzende Oberfläche.

55

Vergleichsversuch A (2K-Uni-Decklack)

60

Zu 88,4 T einer wässrigen Dispersion nach Beispiel G der EP-A 0 358 979 (26% Festkörper) werden 1,9 T Ruß gegeben. Nach Einstellen der Viskosität mit wenig Wasser wird auf einer Perlmühle die Mischung auf die notwendige Kornfeinheit vermahlen. Danach wird das so erhaltene Mahlgut mit 9,7 T vollentsalztem Wasser auf ca. 25% Festkörper verdünnt (Komponente A).

65

Als Komponente B wird ein Gemisch aus oligomerem Hexandiisocyanat nach dem Polyisocyanatbeispiel 1 der EP-A 0 358 979 mit einer Viskosität von ca. 150 mPas eingesetzt. Zu 100 T der oben erhaltenen Komponente A werden 10,3 T der Komponente B gegeben und gründlich homogenisiert. Die Mischung weist eine Topfzeit von 30 min auf. Das Decklacküberzugsmittel wird auf handelsübliche mit Elektrophoresegrundierung und Füller vorbeschichtete Stahlsubstrate aufgespritzt und 60 min. bei 60°C getrocknet bzw. gehärtet. Die Schichtdicke des Decklaces beträgt ca. 35 µm; der Film hat eine mattglänzende Oberfläche.

Beispiel 10 (2K-Klarlack)

Zu 84,0 T einer wäßrigen Dispersion nach Beispiel 3 werden 14,7 T vollentsalztes Wasser, 0,9 T eines handelsüblichen Lichtschutzmittels sowie 0,4 T eines Verlaufsmittels zugemischt und bei 40°C in einem schnell-laufenden Rührer 20 min vermischt.

Zu 100 T der so erhaltenen Komponente A werden 12,5 T der Komponente B nach Beispiel 5 gegeben und gründlich homogenisiert. Die Mischung weist eine Topfzeit von 8 Std. auf, der Festkörper beträgt 35%. Das Überzugsmittel wird auf handelsüblichen mit Grundierung, Füller und Metallic-basecoat vorbeschichteten Polypropylensubstraten aufgespritzt und 60 min bei 60°C getrocknet. Die Schichtdicke des Klarlackes beträgt ca. 40 µm.

Die beschichteten Substrate nach Beispiel 6 bis 9 und 10 weisen einen hohen Glanz auf. Nach Feuchtraumbelastung nach DIN 50 017 tritt keine Enthaftung (Blasenbildung) des erfindungsgemäßen Überzugsmittels zu den benachbarten Schichten auf.

Beispiel 11 (2K-Klarlack)

Zu 84,0 T einer wäßrigen Dispersion nach Beispiel 3 werden 14,7 T vollentsalztes Wasser, 0,9 T eines handelsüblichen Lichtschutzmittels sowie 0,4 T eines Verlaufsmittels zugemischt und bei 40°C 20 min. vermischt (Komponente A).

Als Komponente B werden 67 T Hexandiisocyanat mit 33 T Butylglykol gemischt und auf 5 mPas verdünnt.

Zu 100 T der Komponente A werden 11,1 T der Komponente B gegeben und gründlich homogenisiert. Die Mischung weist eine Topfzeit von 30 min. auf, der Festkörper beträgt 35%. Das Überzugsmittel wird auf handelsüblichen mit Grundierung, Füller und Metallic-basecoat vorbeschichteten Polypropylensubstraten aufgespritzt und 60 min. bei 60°C getrocknet. Die Schichtdicke des Klarlackes beträgt ca. 40 µm.

Beispiel 12 (2K-Klarlack)

Zu 84,0 T einer wäßrigen Dispersion nach Beispiel 3 werden 14,7 T vollentsalztes Wasser, 0,9 T eines handelsüblichen Lichtschutzmittels sowie 0,4 T eines Verlaufsmittels zugemischt und bei 40°C 20 min. vermischt (Komponente A).

Als Komponente B werden 75 T Tetramethylxylylendiisocyanat mit 25 T Butylglykol gemischt und dadurch auf 5 mPas verdünnt.

Zu 100 T der so erhaltenen Komponente A werden 25,2 T der Komponente B gegeben und gründlich homogenisiert. Die Mischung weist eine Topfzeit von 16 Std. auf, der Festkörper beträgt 29,2%. Das Überzugsmittel wird auf handelsübliche mit Grundierung, Füller und Metallic-basecoat vorbeschichtete Polypropylensubstrate aufgespritzt und 60 min bei 60°C getrocknet. Die Schichtdicke des Klarlackes beträgt ca. 40 µm.

Die Beispiele 10 und 12 zeigen im Vergleich mit Beispiel 11 eine längere Topfzeit. Die mechanischen Eigenschaften des nach Beispiel 10 erhaltenen Überzugs sind besser (verbesserte Elastizität) als die des nach Beispiel 12 erhaltenen Überzugs.

Patentansprüche

1. Wasserverdünbares Überzugsmittel, enthaltend

A) 40—95 Gew.-% eines oder mehrerer OH-Gruppen enthaltender filmbildender Polymerer in der Form von wäßrigen Dispersionen von fetsäuremodifizierten Polyurethanharzen und/oder fetsäure-modifizierten Polyesterharzen (Alkydharzen),

B) 60—5 Gew.-% eines oder mehrerer Polyisocyanate mit mehr als einer freien Isocyanatgruppe, die bei Raumtemperatur, gegebenenfalls unter Zusatz eines oder mehrerer organischer Lösemittel, flüssig sind, wobei sich die Gew.-% von A) und B) jeweils auf den Harz-Festkörpergehalt beziehen und auf 100 Gew.-% addieren, sowie

C) gegebenenfalls übliche Pigmente, Füllstoffe und/oder lackübliche Additive und Hilfsstoffe.

2. Wasserverdünbares Überzugsmittel nach Anspruch 1, worin das fetsäuremodifizierte Polyurethanharz und das fetsäuremodifizierte Polyesterharz der Komponente A) eine OH-Zahl von 20—200, eine Säurezahl von 10—70 und eine zahlenmittlere Molmasse (Mn) von 500—100 000 aufweisen.

3. Wasserverdünbares Überzugsmittel nach Anspruch 1 oder 2, worin das fetsäuremodifizierte Polyurethanharz und das fetsäuremodifizierte Polyesterharz der Komponente A) einen Fettsäuregehalt von 10—50 Gew.-% aufweisen.

4. Wasserverdünbares Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das fetsäuremodifizierte Polyurethanharz einen Fettsäuregehalt von 10—50 Gew.-% und einen Gehalt an Urethangruppen von 2—25 Gew.-% aufweist.

5. Wasserverdünbares Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin die Polyisocyanate der Komponente B) eine Viskosität von 0,5 bis 2000 mPas aufweisen.

6. Wasserverdünbares Überzugsmittel nach Anspruch 5, worin die Polyisocyanate der Komponente B) in einem oder mehreren wasserverdünnbaren organischen Lösemitteln mit einem Festkörpergehalt von über 40 Gew.-% vorliegen.

7. Wasserverdünbares Überzugsmittel nach Anspruch 5 oder 6, worin die wasser-verdünnbaren Lösemittel Alkoxyalkohole, Ketoalkohole und/oder sterisch behinderte Alkohole oder Glykole sind.

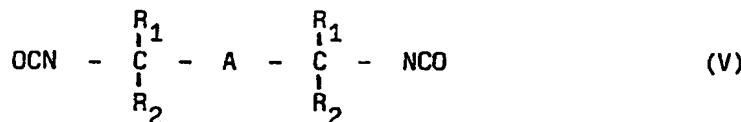
8. Wasserverdünbares Überzugsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Komponen-

DE 42 26 243 A1

te B) eine Mischung aus mindestens einem aliphatischen Polyisocyanat und mindestens einem sterisch behinderten Polyisocyanat umfaßt.

9. Wäßriges Überzugsmittel nach Anspruch 8, worin die sterisch behinderten Polyisocyanate die allgemeine Formel

5



10

aufweisen, wobei

$R_1 = H$ oder R_2 ,

$R_2 = C_nH_{2n+1}$ mit $n = 1$ bis 6,

15

und die Substituenten R_1 und R_2 gleich oder verschieden und linear oder verzweigt sein können, und A eine einfache Bindung, einen aromatischen oder alicyclischen Ring oder eine aliphatische lineare oder verzweigte C-Kette mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet.

20

10. Wäßriges Überzugsmittel nach Anspruch 8 oder 9, worin die Komponente B) ein oder mehrere sterisch nicht behinderte difunktionelle Polyisocyanate in Kombination mit einem oder mehreren sterisch behinderten mindestens trifunktionellen Polyisocyanaten umfaßt.

25

11. Wäßriges Überzugsmittel nach Anspruch 10, worin die sterisch behinderten zumindest trifunktionellen Polyisocyanate Tri- und/oder Tetramerisierungsprodukte der Polyisocyanate der allgemeinen Formel V sind.

25

12. Verfahren zur Herstellung eines wäßrigen Überzugsmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man unmittelbar vor der Anwendung

30

A) 40—95 Gew.-% eines oder mehrerer OH-Gruppen enthaltender filmbildender Polymerer in der Form von wäßrigen Dispersionen von fettsäuremodifizierten Polyurethanharzen und/oder fettsäure-modifizierten Polyesterharzen mit

30

B) 60—5 Gew.-% eines oder mehrerer Polyisocyanate mit mehr als einer freien Isocyanatgruppe, die bei Raumtemperatur flüssig sind, oder die man gegebenenfalls unter Zusatz eines oder mehrerer organischer Lösemittel flüssig macht,

35

vermischt, wobei sich die Gew.-% von A) und B) jeweils auf den Harz-Festkörpergehalt beziehen und auf 100 Gew.-% addieren, wobei man der Komponente A) und/oder B) vor dem Vermischen oder dem Gemisch aus A) und B) gegebenenfalls

35

C) übliche Pigmente, Füllstoffe und/oder lackübliche Additive und Hilfsstoffe beimischt.

40

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man das oder die Polyisocyanate in einem oder mehreren organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln verflüssigt.

40

14. Verwendung der wäßrigen Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11 bei der Herstellung von Mehrschichtlackierungen.

45

15. Verwendung der wäßrigen Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11 bei der Lackierung von Kraftfahrzeugen und Kraftfahrzeugteilen.

45

50

55

60

65

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.